

NOVE TEHNOLOGIJE ZA IZDELAVO Fe-Nd-B MAGNETOV

Boris Saje, Janez Holc, Spomenka Beseničar

KLJUČNE BESEDE: trajni magneti, magneti FeNdB, magneti redkih zemelj, sintrani magneti, magnetne zlitine, magnetne lastnosti, tehnologija

POVZETEK: Pripravili smo pregled tehnologij za pripravo trajnih magnetov na osnovi zlitine Fe-Nd-B, ki so bili razviti kot alternativa postopku prašne metalurgije. Opisani so postopki ultrahitrega ohlajanja, mehanskega legiranja, rotacijskega kovanja, hladnega stiskanja, vročega stiskanja, utopnega kovanja, ekstrudiranja in toplotne obdelave. Podane so tudi magnetne lastnosti, ki jih s posameznimi postopki dosežemo.

NEW TECHNOLOGIES FOR PRODUCING Fe-Nd-B MAGNETS

KEYWORDS: permanent magnets, FeNdB magnets, sintered magnets, rare earth magnets, magnetic alloys, magnetic properties, technology

ABSTRACT: A review of technologies for manufacturing permanent magnets on basis of Fe-Nd-B alloy was prepared. These technologies were developed as alternative to powder metallurgical process which is sophisticated and time and energy wasteful. Processes of rapid quench melt spinning, mechanical alloying, rotary forging, cold compacting, hot pressing, die- upset forging, extruding and annealing are described. A brief review of magnetic properties corresponding to these processes is also given.

UVOD

Od leta 1984, ko so bili objavljeni prvi članki⁽¹⁾ o pripravi kovinskih trajnih magnetov na osnovi zlitine Fe-Nd-B s postopkom prašne metalurgije, je bilo razvitih mnogo novih tehnoloških postopkov. Razlogi so predvsem trije⁽²⁾:

- Prašno-metalurški postopek⁽¹⁾ je tehnološko zapleten ter časovo in energetsko potraten. Težnja je zmanjšati število tehnoloških stopenj na minimum.
- Glede na zahteve uporabnikov magnetov, ni univerzalnega procesa za izdelavo Fe-Nd-B magnetov. Kvaliteto oz. primernost magneta za aplikacijo lahko definiramo le v okviru njegovih prednosti na točno določenem področju uporabe, ki določa preferenčne lastnosti magneta (magnetne lastnosti, termično obstojnost, korozijsko obstojnost, mehansko trdnost, ceno)⁽³⁾.
- izogniti se patentnim zaščitam, kar je možno predvsem na dva načina in sicer z definiranjem nove tehnologije ali z definiranjem nove sestave.

POSTOPKI ZA IZDELAVO PRAHOV ALI MAGNETNE ZLITINE

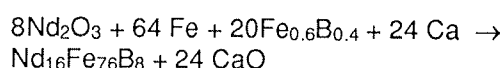
Kalciotermična redukcija

Kmalu po odkritju zlitine so pri firmi Goldschmidt⁽⁵⁾ razvili postopek za pripravo prahov direktno iz oksidov redkih zemelj in sicer s kalciotermično redukcijo. Postopek je poznan tudi kot redukcijsko - difuzijski proces. Redukcija s Ca poteka zato, ker je prosta energija za Ca oksid nižja od energije za Nd oksid v vsem temperaturnem ob-

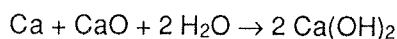
močju. Delamo v inertni zaščitni atmosferi z 20 do 50% prebitkom Ca. Postopek poteka v treh stopnjah:

- redukcija neodimovega oksida s Ca
- tvorba Fe-Nd-B zlitine z difuzijo pri povišani temperaturi (860 - 1050°C)
- luženje Ca oksida pri sobni temperaturi v vodi, ki vsebuje organska topila.

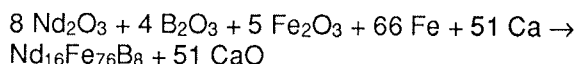
Proces poteka po enačbi:



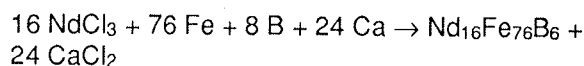
Izluževanje CaO pa po enačbi :



FeB navadno vsebuje Al, za katerega je bilo naknadno ugotovljeno, da vpliva na mikrostrukturo in s tem na magnetne lastnosti. Zato se je osnovni kalciotermični postopek modificiral v postopek kjer ne uporabljajo FeB⁽²⁾ in poteka po enačbi :

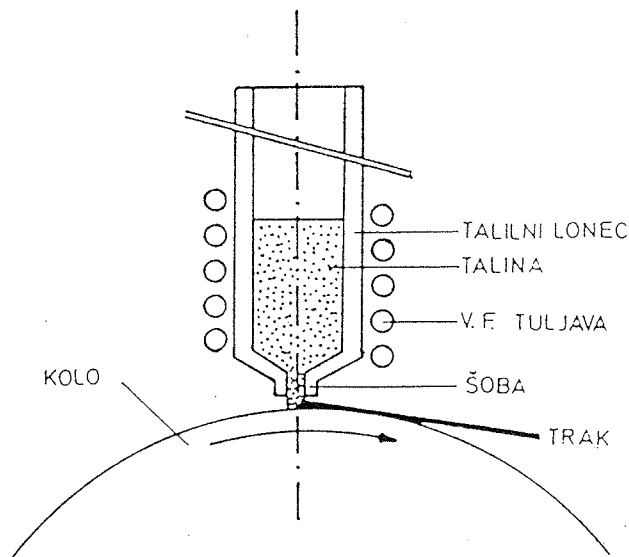


Naknadno je bil odkrit postopek za pripravo NdFeB prahu iz NdCl₃⁽⁶⁾, ki je cenejši, ker odpade pretvorba v Nd₂O₃, in poteka po enačbi:



Ultra hitro strjevanje (rapid quench melt spinning)

Postopek je bil razvit skoraj istočasno s prašno-metalurškim postopkom⁽⁹⁾. S to tehnologijo dobimo amorfen ali mikrokristaliničen metastabilen prekursor za izdelavo prahov ali magnetov.



Slika 1: Shematični prikaz naprave za hitro ohlajanje zlitine⁽⁴⁾

Aparatura je prikazana na sliki 1. Proces poteka v vakuumu ali zaščitni atmosferi (navadno Ar). Talina pod tlakom brizga skozi šobo na hitrovrteči se valj iz Cu zlitine, kjer se ohlaja odvisno od premera šobe, tlaka brizganja in hitrosti vrtenja kolesa, z ohlajevalno hitrostjo okoli 10^6 K/s.

Na kolesu dobimo 30 - 50 μ m debel in okoli 2 mm širok, krhek trak, ki je magnetno izotropen. Magnetne lastnosti so odvisne od ohlajevalne hitrosti⁽¹⁰⁾.

Prekaljen (overquenched) trak je amorfen, z magnetnimi lastnostmi $B_r = 0.3$ T, $H_{Cl} = 40$ kA/m in $(BH)_{max} =$ zanemarljiv.

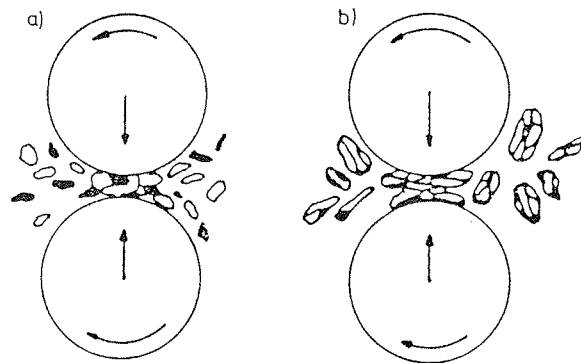
Optimalno kaljen (optimally quenched) trak je mikrokristaliničen s sferoidnimi zrn $Nd_2Fe_{14}B$ faze premera od 20 do 100 nm in amorfnó Nd-Fe fazo premera 2 nm na mejah zrn. Magnetne lastnosti $B_r = 0.85$ T, $H_{Cl} = 1114$ kA/m, $(BH)_{max} = 111$ kJ/m³.

Podkaljen (under-quench) ima še večja zrna kot optimalno kaljen in magnetne lastnosti $B_r = 0,7$ T, $H_{Cl} = 875$ kA/m in $(BH)_{max} = 64$ kJ/m³.

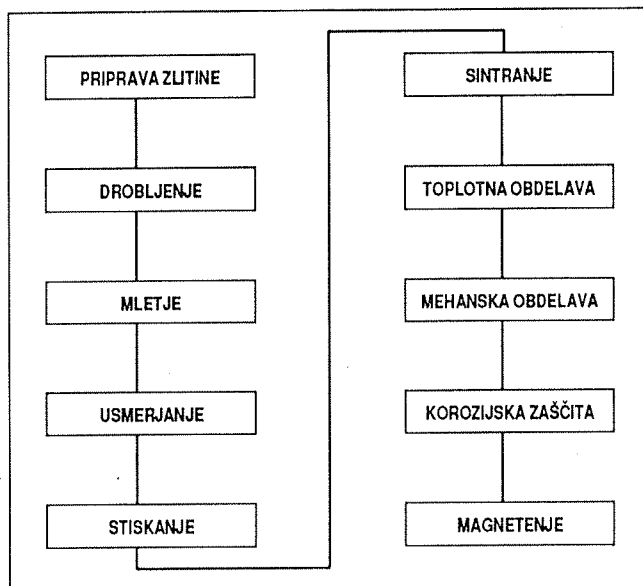
Trakove, tako kot mehansko legiran prah, obdelamo do končnega izdelka z različnimi postopki, ki bodo opisani kasneje, da dobimo odgovarjajočo obliko, gostoto in lastnosti magnetov.

Mehansko legiranje (mechanical alloying)

Proces, ki omogoča izdelavo homogene zlitine, je interdifuzija med plastmi kompozitnih delcev, ki se tvorijo med postopkom mehanskega legiranja⁽⁷⁾. Shematično je postopek prikazan na sliki 2. Delci prahu se v procesu mletja z jeklenimi krogli v visokoenergetskih attritorjih v argonu, močno deformirajo in hladno varijo med seboj, kar vodi najprej do večplastne strukture, nato pa do zrn s homogeno sestavo. Interdifuzija lahko poteče do kon-



Slika 2: Shematični prikaz mehanskega legiranja⁽²⁰⁾



Slika 3: Potek priprave trajnih magnetov NdFeB po standardnem prašno-metalurškem postopku⁽⁴⁾

ca že med samim procesom ali pa je potrebna dodatna toplotna obdelava kot pri Fe-Nd-B zlitini, ker amorfen B med samim procesom mletja ne difundira v zlitino⁽⁸⁾.

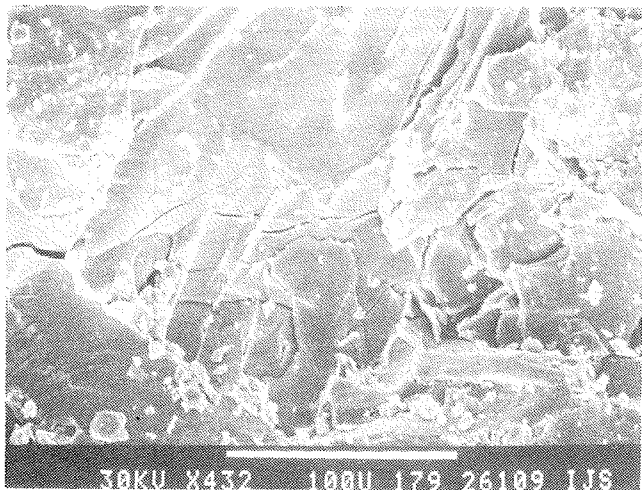
Kot izhodno surovino uporabljamo za izdelavo NdFeB prahu čiste komponente in sicer Fe velikosti 5 do 40 μ m, Nd velikosti 0.5 mm in podmikronski amorfen B.

Dobimo amorfen oziroma mikrokristaliničen prah z magnetnimi lastnostmi, ki so v območju magnetnih lastnosti prahov, ki jih dobimo z postopkom hitrega ohlajanja.

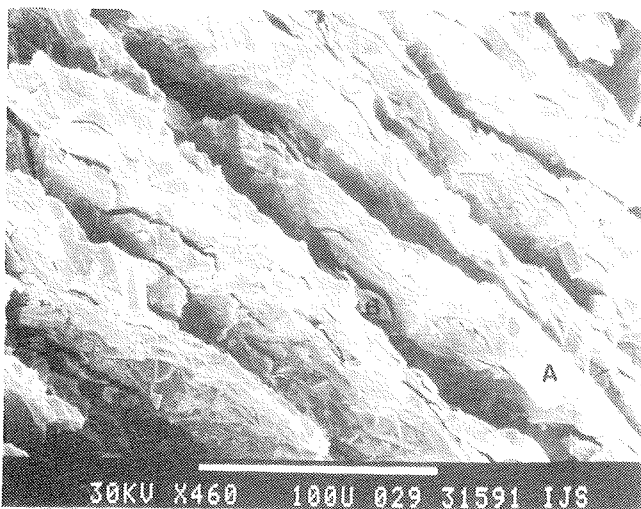
Nadaljna obdelava prahu do magnetov poteka po postopkih hladnega ali vročega stiskanja in utopnega kovanja.

Hidriranje zlitine (Hydrogenation-decrepitation process)

To je postopek⁽¹¹⁾ s katerim dobimo prah iz taljenih ingotov obenem pa se izognemo drobljenju in mletju na grobih stopnjah.



Slika 4: SEM posnetek preloma nehidrirane zlitine



Slika 5: SEM posnetek hidrirane zlitine ($A = \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, matrična faza, $B =$ medmatrični prostori)

Osnova postopka je v tem, da Fe-Nd-B zlitina tvori z vodikom krhke hidride s pozitivno spremembo volumna. Zlitina zaradi tega med hidriranjem razpoka, hidriran prah pa je krhek in ga je v nadaljnjem postopku zelo lahko domleti do ustrezne velikosti v krajših časih kot nehidriran prah.

Na slikah 4 in 5 je prikazana razlika med strukturo preloma nehidrirane in hidrirane zlitine. Razvidno je (slika 5), kako zlitina zaradi tvorbe hidridov transkristalno in intergranularno razpoka. Proces hidriranja je bil vpeljan na Odseku za Keramiko, Instituta "Jožef Stefan" v sodelovanju z Iskra Magneti v okviru razvoja tehnologije in parametrov priprave Fe-Nd-B magnetov. Hidriran prah je tudi manj občutljiv na oksidacijo, saj vodik tvori zaščitno bariero na površini prašnih zrn. Vodik iz zlitine odstranimo šele med procesom sintranja v vakuumu, seveda pa zahteva to prilagojene temperaturne režime segrevanja vzorcev.

Kot varianta obdelave magnetne zlitine z vodikom je bil razvit tudi HDD (hydrogenation, disproportionation, desorption) postopek⁽¹⁸⁾ izdelave magnetnih prahov za izdelavo plastično vezanih magnetov, pri katerem gre za

segrevanje zlitine v vodikom do temperature sintranja in nato ohlajanje v vakuumu, med katerim vodik desorbira iz zlitine^(2, 19). Prahovi so izotropni, velikosti okrog 500 μm in brez dodatne obdelave pripravljeni za hladno oblikovanje z dodatkom polimernih ali kovinskih veziv. Magnetne lastnosti tako pridobljenih prahov so $B_r = 0.77$ T, $H_{CI} = 720$ kA/m in $(BH)_{\text{max}} = 100$ kJ/m³.

POSTOPKI ZA IZDELAVO MAGNETOV

Prašno-metalurški postopek

Potek standardnega prašno-metalurškega postopka⁽⁴⁾, za izdelavo NdFeB magnetov je prikazan na sliki 3.

Priprava zlitine poteka navadno z indukcijskim ali elektro obločnim taljenjem predzlitin ali čistih komponent v vakuumu ali v zaščitni atmosferi.

Za drobljenje ingotov do granulacije 500 μm uporabljamo navadno čeljustne ali udarne drobilnike, meljemo pa v attritor, jet ali vibro mlinih do granulacije okrog 5 μm . Čas mletja naj bi bil čim krajši s čemer se izognemo pretirani oksidaciji prahu. Zagotoviti naj bi tudi odgovarjajočo velikost delcev, po možnosti velikost monodomenskih delcev, od česar so odvisne magnetne lastnosti, in dovolj veliko reakcijsko površino, od česar je odvisna sinterabilnost prahu.

Usmerjanje prahov poteka navadno v impulznem magnetnem polju jakosti okoli 5 T s katerim zagotovimo največjo možno magnetenje v dani smeri in s tem magnetno anizotropen material. Usmerjanje se lahko kombinira s stiskanjem, ali pa prah usmerimo in stisnemo v izostatski stiskalnici.

Sintranje in toplotna obdelava potekata v vakuumu ali zaščitni atmosferi. Sintranje naj bi zagotovilo magnet z visoko gostoto, od česar je odvisna predvsem remanentno magnetenje, brez odprte poroznosti, ki je lahko vzrok za oksidacijo in korozijsko nestabilnost magnetov.

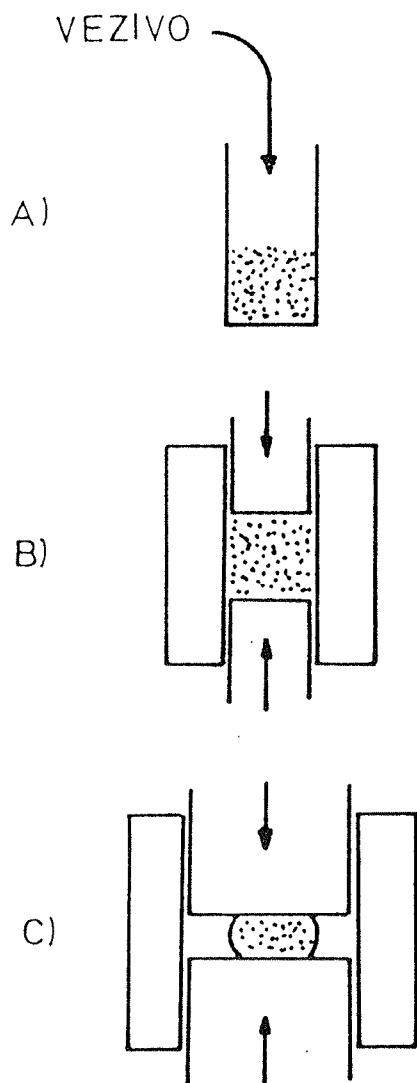
S toplotno obdelavo povečamo predvsem koercitivno silo.

Trend novih tehnologij je v zmanjšanju tehnoloških stopenj osnovnega postopka ali v zamenjavi posameznih tehnoloških stopenj z novimi.

Hladno stiskanje

Pri hladnem stiskanju⁽¹²⁾ lahko kot vložek uporabljamo trakove dobljene z ultrahitrim ohlajanjem, mikrokristalinične mehansko legirane prahove ali pa prahove dobljene s HDD postopkom. Prah zmešamo z vezivom (epoksi smole, najlon, silikonska guma) in hladno stisnemo s tlaki od 600 do 700 MPa. Postopek je shematično prikazan na sliki 6.a.

Doseže se ponavadi okoli 85 % teoretične gostote $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, posledica tega pa so manjše magnetne lastnosti glede na izhodni prah. S tem postopkom dobimo



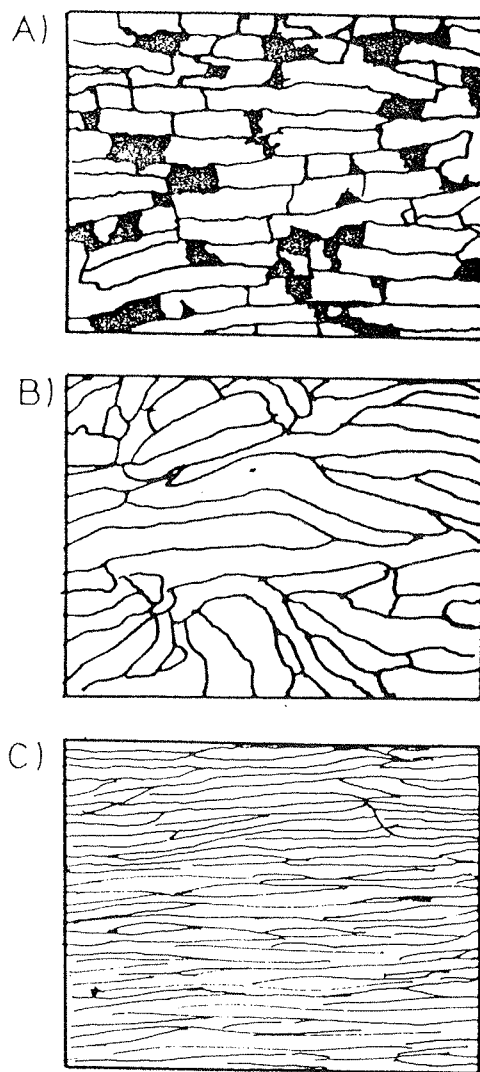
Slika 6: Obdelava prahov z a) hladnim stiskanjem, b) vročim stiskanjem in c) utopnim kovanjem⁽²⁰⁾

izotropne magnetne, ki jih ni potrebno dodatno mehansko obdelovati, magnetnih lastnosti $B_r = 0.7 \text{ T}$, $H_{CI} = 1114 \text{ kA/m}$ in $(BH)_{max} = 72 \text{ kJ/m}^3$. Mikrostruktura vzorcev je shematično prikazana na sliki 7.a.

Kot varianta hladnega stiskanja se uporablja za vložek prah, ki je predhodno obdelan v plazmi⁽¹³⁾, ki prah očisti in aktivira za stiskanje s 30 MPa. S tem povečamo B_r za 50 mT.

Vročje stiskanje

Postopek vročega stiskanja⁽¹²⁾ poteka brez dodatkov veziv, s tlakom okoli 100 MPa pri temperaturi okrog 700°C v argonu (slika 6.b). Stopnja deformacije je nizka, toliko da dosežemo obliko, proces poteka nekaj minut. Doseže se 100% TG. Kot vložek uporabljamo amorfni prekaljen trak, ker med procesom zaradi temperature pride do rasti zrn, tako da je končna mikrostruktura podobna mikrostrukturi optimalno kaljenih trakov samo zrna so večja (slika 7.b).



Slika 7: Shematičen prikaz mikrostrukture a) hladno stisnjene, b) vroče stisnjene in c) utopno kovane zlitine⁽¹²⁾

Stopnja magnetne anizotropije dobljenih magnetov je majhna, okrog 10% razlike med smerjo vzporedno smeri stiskanja in pravokotno na smer stiskanja, magnetne lastnosti pa so $B_r = 0,8 \text{ T}$, $H_{CI} = 1353 \text{ kA/m}$ in $(BH)_{max} = 80 \text{ do } 150 \text{ kJ/m}^3$.

Varianta vročega stiskanja amorfni ali mikrokristalinični trakov je vroče stiskanje vlite zlitine, Seiko-Epson postopek⁽¹²⁾, ki jo naknadno toplotno obdelamo in dosežemo magnetne lastnosti $B_r = 1,25 \text{ T}$, $H_{CI} = 800 \text{ kA/m}$ in $(BH)_{max} = 285 \text{ kJ/m}^3$.

Utopno kovanje (die-upset forging)

Pri utopnem kovanju gre za mehansko preoblikovanje vroče stisnjene vzorca pravokotno na smer stiskanja (slika 6.c). Proces poteka pri okoli 700°C in tlaku 600 MPa⁽¹²⁾. Bistvena razlika med vročim stiskanjem in utopnim kovanjem pa sta hitrost in stopnja deformacije. Proces poteka nekaj sekund z velikimi redukcijami začetne višine - do 75 %.

Vzorec je magnetno anizotropen - 85 % razlike v magnetnih lastnostih paralelno in pravokotno na smer kovanja - in ima magnetne lastnosti $B_r = 1,35$ T, $H_{Cl} = 875$ kA/m in $(BH)_{max} = 320$ kJ/m³.

Mikrostruktura kovanega vzorca je prikazana na sliki 7.c.

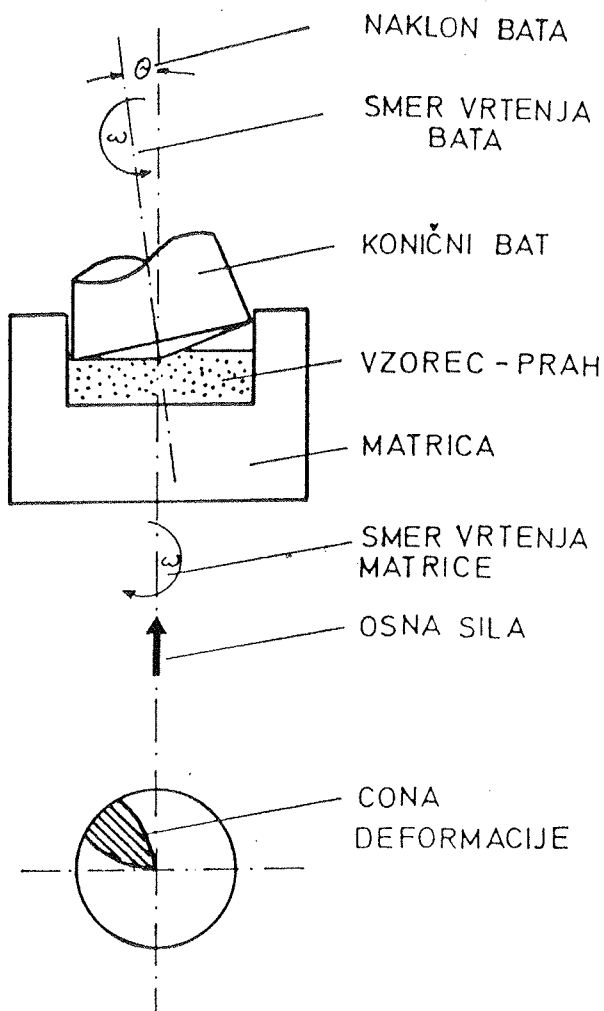
Rotacijsko kovanje (rotary forging)

To je postopek hladnega kompaktiranja za izdelavo plastično vezanih magnetov⁽¹⁵⁾.

Shematično je aparatura prikazana na sliki 8. Postopek teče pri sobni temperaturi v argonu in traja nekaj sekund. Zaradi kratkega časa stiskanja in dobrega odvajanja toplote ne pride do lokalnega pregrevanja vzorcev, ki bi povzročilo rast zrn.

Kot vložek uporabljamo zmes iz 90% prahu iz hitro ohlajenih trakov in 10% veziva, ki je navadno mehka kovina v prahu kot npr. Al. Parametri, ki jih lahko kontroliramo so pritisk koničnega bata ($p = 0.7$ do $1,3$ MPa) in podajanje matrice.

Pri postopku dosežemo 100% TG in magnetne lastnosti $B_r = 1,05$ T, $H_{Cl} = 1150$ kA/m in $(BH)_{max} = 230$ kJ/m³.



Slika 8: Shema naprave za rotacijsko kovanje⁽¹⁵⁾

Ekstruzija ("Grenoble" postopek)

Odvisno od izhodne zlitine je lahko ekstruzija⁽¹⁶⁾ v hladnem ali v vročem. Pri postopku v hladnem uporabljamo atomiziran prah, ki ga enkapsuliramo in nato hladno ekstrudiramo. Temu sledi toplotna obdelava in odstranitev kapsule.

Pri postopku v vročem, pa izhajamo neposredno iz vlite zlitine. Iztisnjence po iztiskanju še toplotno obdelamo.

Dosežene magnetne lastnosti so v območju $B_r = 0.7$ do 0.8 T, $H_{Cl} = 950$ do 1200 kA/m in $(BH)_{max} = 150$ kJ/m³.

Vlivanje in toplotna obdelava

To je varianta Seiko-Epson postopka⁽¹⁴⁾, ki je s tem postopkom najbolj zreduciral tehnološke stopnje prikazane na shemi 3. Pretaljeno in vlito zlitino z dodatki Cu in Pr direktno toplotno obdelamo in dosežemo magnetne lastnosti $B_r = 0,6$ do 0.8 T in $H_{Cl} = 950$ kA/m.

SMERNICE RAZVOJA

Osnove izpopolnjevanja starih tehnologij in razvoja novih lahko strnemo v sledečih točkah:

- Izdelava mikrokristaliničnega hitro ohlajenega traku, ki bi bil magnetno anizotropen že po samem postopku hitrega ohlajanja brez dodatne mehanske ali toplotne obdelave.
- Zmanjšanje zapletenih, dolgotrajnih in energijsko potratnih tehnoloških faz postopkov (drobljenje, sintranje, toplotna obdelava).
- Izdelava zlitine, ki bi izkazovala magnetne lastnosti že po samem vlitju ali pa v kombinaciji s kratkotrajno toplotno obdelavo.

Izkušnje zadnjih trideset let pa kažejo⁽¹⁷⁾, da je prej odkrit nov material, nova zlitina, kot pa so izkoriščene teoretične možnosti starega materiala.

LITERATURA

1. M. Sagawa in ostali: "Permanent magnet materials based on the Rare Earth - Iron - Boron tetragonal compound", IEEE Trans. Mag. MAG 20, 1984, 1584 - 1589.
2. I.R. Harris: "Possible new developments in magnets", Lecture notes, NATO ASI, Supermagnets, Hard magnetiuc materials, 10. - 22. 6. 1990. Il-Ciocco, Italy.
3. K.J. Strnat: "Permanent magnets based on 4f-3d compounds", IEEE Trans. Mag., MAG 23 (5), 1987, 2094-2099.
4. J. Ormerod: "Processing and physical metallurgy of NdFeB and other RE magnets", v Nd-Fe permanent magnets: Their present and future application, (I.V. Mitchell ed.), Brussels, Belgium, 1985.
5. K.H.J. Buschow: "New permanent magnet material", Materials science reports, 1, 1986, 1-64.
6. G. Sun in ostal: "The synthesis of Nd-Fe-Co-B by reduction- diffusion and its magnetic properties", J. Appl. Phys. 64(10), 1988, 5519-5521.

7. J.S.Benjamin:"Mechanical alloying", Sci. American, 234 (5), 1976, 40-48.
8. L. Schultz in ostali:"Formation and properties of NdFeB prepared by mechanical alloying and solid-state reaction, J.Appl. Phys. 61 (8), 1987, 3583-3585.
9. J.J.Croat in ostali:"Pr-Fe and Nd-Fe based materials: A new class of high performance permanent magnets", J.Appl.Phys., 55(6), 1984, 2078-2082.
- 10.J.F.Herbst:"Rapidly solidified R₂Fe₁₄B-type permanent magnet materials", Lecture notes, NATO ASI, Supermagnets, Hardmagnetic materials, 10.-22. 6. 1990, Il-Ciocco, Italy.
11. I.R.Harris:"The hydrogen decrepitation of an Nd₁₅Fe₇₇B₈ magnetic alloy", J.Less Comm. Met. 106 , 1985, L1-L4.
12. R.W.Lee:"Hot pressed neodymium- iron- boron magnets", Appl. Phys. Lett. 46(8), 1985, 790-791.
13. M. Wada:"New method of making Nd-Fe-Co-B full dense magnet, INTERMAG 90, International magnetic conference, 17-20. 4. 1990, Brighton, UK.
- 14.T.Shimada:"High-energy cast Pr-Fe-B magnets", J. Appl. Phys, 64(10), 1988, 5290-5292.
- 15.N.Rowlinson:"Anisotropy induced by the rotary forging of rapidly quenched Nd-Fe-B ribbons," J. Mag.Mag. Mat., 87, 1990, 93-96.
- 16.J.P.Nozieres:"Permanent magnets prepared by hot working cast ingots of NdFeB, J.Magh.Mag.Mat., 80, 1989, 88-92.
17. H. Kronmueler:"Micromagnetic concepts in the development of High-Tech permanent magnet", Lecture notes NATO ASI, Supermagnets hardmagnetic materials, 10.-22. 6. 1990. Il-Ciocco Italy.
18. T. Takeshita, R. Nakajama:" Magnetic properties and micro-structure of the NdFeB magnet powder produced by hydrogen treatment", Proc. 10th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Application, Kyoto, (1989), 551.
19. P.J. McGuinness in ostali:"Hydrogenation, disproportionation and desorption (HDD):An effective processing route for Nd-Fe-B type magnets", J. Less common Met., 158, (1990), 359-365.
20. L. Schultz:"Preparation and properties of mechanically alloyed Nd-Fe-B magnets", NATO-ASI Lecture Notes, Supermagnets, Hard magnetic materials, 10 do 22. 6. 1990, Il-Ciocco, Italy.

*Boris Saje, dipl. ing. met.,
ISKRA Magneti,
Stegne 37, 61000 Ljubljana*

*dr. Janez Holc, dipl. ing. kem.,
Institut "Jožef Stefan",
Jamova 39, 61111 Ljubljana*

*mgr. Spomenka Beseničar, dipl. ing. kem.,
Institut "Jožef Stefan",
Jamova 39, 61111 Ljubljana.*

Prispelo: 23.10.90. Sprejeto: 27.11.90.